

RUBBER COMPOSITE MATERIAL REINFORCED BY METAL**Publication number:** JP57197155 (A)**Publication date:** 1982-12-03**Inventor(s):** FURANKU ESU MAKISHII; SAIETSUDO KAUYA
MAUDOTSUDO**Applicant(s):** GOODYEAR TIRE & RUBBER**Classification:**

- international: C08K3/00; B29C55/00; B29C70/00; B32B15/04; B32B15/06;
B32B25/04; C08F291/00; C08J5/04; C08J5/10; C08K3/38;
C08K5/00; C08K5/10; C08K5/20; C08K5/52; C08K5/55;
C08L1/00; C08L7/00; C08L21/00; C08L23/00; C08L27/00;
C08L33/00; C08L33/02; C08L67/00; C08L77/00; C08L101/00;
B29C55/00; B29C70/00; B32B15/04; B32B15/06; B32B25/00;
C08F291/00; C08J5/04; C08K3/00; C08K5/00; C08L1/00;
C08L7/00; C08L21/00; C08L23/00; C08L27/00; C08L33/00;
C08L67/00; C08L77/00; C08L101/00; (IPC1-7): B29H9/02;
B32B15/06; B32B25/04; C08F291/02; C08K3/38; C08L21/00

- European: C08J5/10; C08K3/38; C08K5/00P2; C08K5/10; C08K5/20;
C08K5/52; C08K5/55

Application number: JP19820077607 19820511**Priority number(s):** US19810262164 19810511**Also published as:**

 EP0065476 (A1)
 EP0065476 (B1)
 ZA8202874 (A)
 US4569382 (A)
 MY73586 (A)

more >>

Abstract not available for **JP 57197155 (A)**

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—197155

⑪ Int. Cl.³

B 32 B 15/06

B 29 H 9/02

B 32 B 25/04

C 08 F 291/02

C 08 K 3/38

C 08 L 21/00

識別記号

庁内整理番号

6766—4F

8117—4F

6122—4F

7167—4J

6516—4J

⑬ 公開 昭和57年(1982)12月3日

発明の数 3

審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 金属補強されたゴム複合材

⑮ 特 願 昭57—77607

⑯ 出 願 昭57(1982)5月11日

優先権主張 ⑰ 1981年5月11日 ⑱ 米国(US)
⑲ 262164⑳ 発 明 者 フランク・エス・マキシイ
アメリカ合衆国44685オハイオ
州ユニオンタウン・シユールブ
ルツク・ドライブ3057

㉑ 発 明 者 サイエツド・カウヤ・マウドツ

ド

アメリカ合衆国44313オハイオ
州アクロン・クリフサイド・ド
ライブ573㉒ 出 願 人 ザ・グッドイアー・タイヤ・ア
ンド・ラバー・コンパニー
アメリカ合衆国44316オハイオ
州アクロン・イースト・マーケ
ット・ストリート1144

㉓ 代 理 人 弁理士 若林忠

明 細 書

1. 発明の名称

金属補強されたゴム複合材

2. 特許請求の範囲

- (1) 酸化亜鉛とカーボンブラック、選択的に及び／又は鉱物性充填材と加硫促進剤と脂肪酸及び／又は脂肪酸金属塩とを含有するゴム組成物と、金属、有機及び無機質線条の中から選ばれた少なくとも1種の線条又は選択により、集合してコードにした複数の線条より成る補強材との複合材であつて、前記ゴム組成物が

A)(i) 元素周期律表のⅠA, ⅡA, ⅢB, ⅣA, ⅤB

及びⅦ族の中から選ばれた金属と

(ii) 硼酸、オルト硼酸、メタ硼酸、ポリ硼酸の中から選ばれた酸との

化合物である少なくとも1種の硼酸塩を約0.1
ないし約10 phr含有し、且つB) りん酸トリアリル、亜りん酸トリアリル、
トリメリット酸トリアリル、フタル酸ジアリ
ル、イソフタル酸ジアリル、エチレングリコ

ールジメタクリレート、トリメチロールプロ
パントリメタクリレート、ジビニルベンゼン、
アジピン酸ジアリル、N, N'-ジアリルメラ
ミン、マロン酸ジアリル、セバシン酸ジアリ
ル、スベリン酸ジアリル、こはく酸ジアリル、
テレフタル酸ジアリル、硼酸トリアリル、N,
N', N''-トリアリルクエン酸トリアミド、N,
N'-ジアリルアクリルアミド、アゼライン酸
ジアリル、アジピン酸ジアリル、クロレンジ
酸ジアリル、ジグリコール酸ジアリル、炭酸
ジアリルジグリコール、ドデカジ酸ジアリル、
フマル酸ジアリル、グルタル酸ジアリル、マ
レイン酸ジアリル及び蔞酸ジアリルの中から
選ばれた、少なくとも2個の-CH=CH₂基を含有
する少なくとも1種の架橋性の単量体を約
0.2ないし約5 phr含有することを特徴とする
複合材。

(2) 前記ゴム組成物が前記補強材と共に硫黄加硫
される特許請求の範囲第1項記載の複合材。

(3) 前記補強材が主として黄銅及び／又は亜鉛か

ら成る微視的に多孔質の被覆を有する鋼線条である特許請求の範囲第2項記載の複合材。

- (4) 前記A) (i) の金属がナトリウム、カリウム、リチウム、バリウム、カルシウム又は亜鉛の中から選ばれる特許請求の範囲第2項記載の複合材。
- (5) 前記A) の硼酸塩が、硼酸亜鉛、メタ硼酸ソーダ、の少なくとも1から選ばれ、前記B) の単量体がりん酸トリアリルとフタル酸ジアリルの少なくとも1から選ばれる特許請求の範囲第2項記載の複合材。
- (6) 前記鋼線条がその外側にめつきされたジルコニウムセリウム、ランタン、ニッケル、コバルト、すゞ、チタン、亜鉛、銅、黄銅及び青銅の中から選ばれた少なくとも1種の金属の薄くて實際上単分子状かつ微孔性の被膜を有する特許請求の範囲第1項記載の複合材。
- (7) 前記鋼線条が黄銅被覆され更にその外側に亜鉛被覆される特許請求の範囲第2項記載の複合材。

側壁並びにこれらを支持するカーカスを有する一般構造から成り、前記カーカスが金属コードで補強され硫黄加硫された特許請求の範囲第1項記載のゴム複合材である空気式又は半空気式ゴムタイヤ。

- (12) 前記コードが約2ないし約50本の金属めつき鋼線条集合から成り且つ前記線条が黄銅及び／又は亜鉛を主とした微視的多孔性の金属被膜を有する鋼線条から成る特許請求の範囲第1項記載のゴムタイヤ。
- (13) 前記鋼線条がその外側にめつきされたジルコニウム、セリウム、ランタン、ニッケル、コバルト、すゞ、チタン、亜鉛、銅、青銅及び黄銅の中から選ばれた少なくとも1種の金属の薄くて實際上単分子状かつ微孔性の被膜を有する特許請求の範囲第1項記載のタイヤ。
- (14) 前記鋼線条が黄銅被覆され更にその外側に亜鉛被覆される特許請求の範囲第1項記載のタイヤ。
- (15) 前記鋼が炭素鋼であり且つ前記黄銅の主要成分がアルファ黄銅である特許請求の範囲第1項又は第14項記載のタイヤ。

- (8) 前記鋼が炭素鋼であり且つ前記黄銅の主要成分がアルファ黄銅である特許請求の範囲第6項又は第7項記載の複合材。

- (9) 前記鋼線条がベンゾトリアゾールから成る保護用外被膜を有する特許請求の範囲第6項又は第7項記載の複合材。

- (10) 前記ゴムが天然ゴム、合成シス1,4-ポリイソブレン、ポリクロロブレン、サイクロンゴム、1,3-ブタジエンのゴム状重合体、ブタジエンのゴム状重合体、ブタジエン/スチレン共重合体、イソブレン/スチレン共重合体、エピクロロヒドリンのホモ及び共重合体、ブタジエン/アクリロニトリル共重合体、EPDMゴム、ブチルゴム、ハロブチルゴム、ノルボルネンゴム、チオコールゴム及びこれらの配合物の中から選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第1項第2項又は第3項の可れかに記載の複合材。

- (11) 一般的に環形状であつて、踏み面と空間非伸展性ビード及び該ビードと踏み面とを連結する

分がアルファ黄銅である特許請求の範囲第13項又は第14項記載のタイヤ。

- (16) 前記鋼線条がベンゾトリアゾールから成る保護用外被膜を有する特許請求の範囲第13項又は第14項記載のタイヤ。

- (17) 前記ゴムが天然ゴム、合成シス1,4-ポリイソブレン、ポリクロロブレン、サイクロンゴム、1,3-ブタジエンのゴム状重合体、ブタジエン/スチレン共重合体、イソブレン/スチレン共重合体、エピクロロヒドリンホモ及び共重合体、ブタジエン/アクリロニトリル共重合体、EPDMゴム、ブチルゴム、ハロブチルゴム、ノルボルネンゴム、チオコールゴム及びこれらの配合物の中から選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第11項、第12項又は第13項の何れかに記載のタイヤ。

- (18) 前記A) の硼酸塩が硼酸亜鉛及びメタ硼酸ソーダから選ばれた少なくとも1種であり、前記B) の単量体がりん酸トリアリルとフタル酸ジアリルから選ばれた少なくとも1種である特許請求の

範囲第11項、第12項又は第13項の何れかに記載のタイア。

- (9) 特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項の何れかに記載の金属コードで補強され硫黄加硫されたゴム複合材で少くとも部分が構成されている工業用コンベアベルト、動力伝達ベルト、ホース等の中から選ばれた工業製品。

3. 発明の詳細な説明

この発明はエラストマーと金属及び／又は有機或いは無機繊維との接着に関する。詳しく言うとこの発明はゴムとその補強材となるコード又は繊維状の針金線条又は集合線条との複合材に関する。さらにこの発明は硫黄加硫ゴムとその補強材となる少くとも1種の金属めつき鋼線からなるタイアコードとの複合材、特にかかる補強材を含有する空気式又は半空気式のゴムタイアに関する。さらにこの発明はかかる補強材を含有するゴム製工業用動力伝達ベルトやコンベアベルト及びゴムホースに関する。

ゴムと金属又は有機或いは無機繊維との接着は

に及び／又は (optionally and/or) は鉱物充填材 (例えば粘土及び／又は沈でんシリカの如きもの) と加硫促進剤と脂肪酸及び／又はその金属塩 (例えばステアリン酸又はステアリン酸亜鉛のごときもの) とを含有するゴム組成物と、金属、有機及び無機線条のうちから選ばれた少くとも1種の線条好ましくは金属線条又は選択により集合してコード状にした複数の線条から成る複強材との複合材であつて、前記ゴム組成物が

A) (i) 元素周期律表のⅠA, ⅡA, ⅢB, ⅣA, ⅣB 及びⅦ族の中から選ばれた金属と

(ii) 硼酸、オルト硼酸、メタ硼酸、ポリ硼酸の中から選ばれた酸との

化合物である少くとも1種の硼酸塩をゴム100重量部 (phr) に対し約0.1ないし約1.0好ましくは約0.2ないし約1重量部含有しており、且つ

B) リン酸トリアリル、亜りん酸トリアリル、トリメリット酸トリアリル、フタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、エチレングリコールジ

永年に亘り多くの研究と実験のテーマになつていた。様々な解決法が提案されその成功の度合いは様々であつた。例えば集合針金線条の物理構造を様々に変えてゴムに対する物理的又は機械的接着を強化する方法が用いられてきた。針金線条の表面を様々な材料と方法で処理することによつてゴムとの接着を強化することも行なわれてきた。さらに集合針金線条又は有機繊維条コードに対する接着を強化しようと努力してゴムと様々な材料とを混合することも行なわれた。

1つの手段として硼酸、オルト硼酸、硼酸鉛、硼酸ソーダ、硼酸コバルトがゴムと黄銅、青銅、鉄、アルミニウム及びチタンとの結合助剤として有用である旨の教示がある。例えば英国特許第1,338,930号を参照のこと。

かかるゴムと金属補強複合材はタイアや工業用ベルト及びホースとしてしばしば用いられているが、ゴムと線条補強材との接着を強化する方法については研究がなお続けられている。

本発明の目的は、酸化亜鉛とカーボン黒選択的

メタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジビニルベンゼン、アジピン酸ジアリル、N, N'-ジアリルメラミン、マロン酸ジアリル、セバシン酸ジアリル、スベリン酸ジアリル、こはく酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、硼酸トリアリル、N, N', N'-トリアリルクエン酸トリアミド、N, N'-ジアリルアクリルアミド、アゼライン酸ジアリル、アジピン酸ジアリル、クロレンド酸ジアリル、ジグリコール酸ジアリル、炭酸ジアリルジグリコール、ドデカジ酸ジアリル、フマル酸ジアリル、グルタル酸ジアリル、マレイン酸ジアリル及び蓚酸ジアリルの群から選ばれた少くとも2個の $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 基を含有する少くとも1種の架橋可能な単量体を約0.2ないし約5好ましくは約0.2ないし2 phr 含有することを特徴とする前記複合材を提供することである。

本発明は又ゴム組成物が前記補強材と共に硫黄加硫される前記複合材にも関する。

A)の硼酸塩としては通常ナトリウム、カリウム、

リチウム、バリウム、亜鉛又はカルシウムの硼酸塩、オルソ硼酸塩、メタ硼酸塩、又はポリ硼酸塩が好ましい。A)とB)とを組合わすとA)の硼酸塩単独で使用する場合に比べて格別有利である事がわかったが、これはゴムと金属コードの接着における両者の相乗作用の所為である事は明らかである。

金属線条が好ましいものの無機線条の例としてはガラスがありよく知られた有機線条の例はレーヨン、ポリエステル、ナイロン及びアラミドのものがある。

この発明の他の目的は、硫黄加硫ゴム組成物が金属、有機及び無機の中から選ばれた少なくとも1種の線条好ましくは金属線条又は選択によつては集合されてコード状にした多数の線条を補強材として含有し、且つ前記金属線条が主として黄銅及び／又は亜鉛から成る極めて薄い金属被覆を持った鋼線条で構成されているような複合材を提供することである。

かゝる金属被覆鋼線条はその上に例えばベンゾ

出来ると述べたが通常カーボンブラックが好ましい。

ゴムを配合し針金／ゴム複合材を製造するには配合材料を単純に混合して配合ゴムとし、これを通常織物タイプの布地状にした線条コードに、例えばカレンダー加工によつて張り付け、出来た複合材を生地のタイヤ、工業用ベルト、ホース構造に組み込み、単純な成形と圧力下の加硫により製品とする。一般にゴム／金属複合材は約50℃ないし約200℃の範囲の温度で加硫される。

この発明の実施には様々なゴムが使用できるが中でも不飽和タイプが好ましい。かゝる不飽和ゴムの代表例としては天然ゴム、合成シス1,4-ポリイソプレン、ポリクロロプレン、サイクレンゴム、1,3-ポリブタジエンのゴム状重合体、ブタジエン／スチレン共重合体、イソプレン／スチレン共重合体、エピクロロヒドリンのホモ及び共重合体、ブタジエン／アクリロニトリル共重合体、EPDMゴム、ブチルゴム、ハロブチルゴム、ノルボルネンゴム、チオコールゴム及びこれと少

トリアゾール又は類似の化合物のような保護剤を薄く被覆することも選択により可能であると認められる。

この発明の更に別の目的は一般的に環形状で踏み面と空間非伸展性ビード及び該ビードと踏み面とを連結する側壁並びにこれらを支持するカーカスを有する一般的構造から成り、前記カーカスが一般的構造から成り、前記カーカスがこの発明による線条補強硫黄加硫ゴム複合材であるような空気式及び／又は半空気式ゴムタイヤを提供することである。

この発明のさらに他の目的は工業用コンベアベルト、動力伝達ベルト、ホース及び車輛用緩衝材等の少なくとも1種であつて、少なくとも部分的にこの発明による線条補強硫黄加硫ゴム複合材で構成される工業製品を提供することである。

ゴムの配合には劣化防止剤、粘着付与樹脂好ましくは非反応性タイプ、素練り促進剤、充填材及び／又は顔料及び加工助剤等の他の在来材料が使用できることがわかる。種々の鉱物充填材が使用

量のブロックSBS又はSIS(スチレン、ブタジエン及びイソプレン)共重合体との混合物が挙げられる。

この発明の実施に用いる針金コード自体は1本ないし50本以上の鋼線条を撚り合わすか集合してコードに構成される。それ故コードは本来単線条であつて良いがこれは稀なことと考えられ通常は少なくとも4本の線条が好ましい。例えば空気式ゴムタイヤの場合乗用車用タイヤコードは3ないし6本の集合線条で、トラック用タイヤコードは10ないし30本の集合線条で、そして巨大なブルドーザー用タイヤコードは40ないし50本の集合線条で構成されるものである。

鋼線条自体が個別に遷移金属又はその合金で被覆或いはめつきされているのは一般に好ましい事であり、好ましくは多孔質で実用上単分子状になるものが良く、その代表例は黄銅、ジルコニウム、セリウム、ランタン、ニッケル、コバルト、すゞ、チタン、亜鉛、銅及び青銅の中から選ばれるのが良い。一般的に言つて鋼線に極めて薄い黄銅をめ

つきした上に単分子状多孔質の亜鉛の表層を被覆するのが好適である。

黄銅及び／又は遷移金属又はその合金のような金属又は金属合金を鋼線上に薄く、好ましくは実的に単分子状で通常いくぶん多孔質性に被膜するには種々の方法でめつき又は被覆し得ることが認められる。例えば通電した電解質浴中に鋼線を通過させると効果的に電着できる。

鋼線にめつきするため蒸着技術を用いる事も実用的である。

鋼上に金属被覆すると一般に微視的に多孔質となり、それで鋼の表面がわずかに露出していると認められる。鋼線上の金属めつきを厳密に限定して記述するのはあまり実用的では無い。最適厚みや量は銅、亜鉛又は他のめつき金属の比率、めつきする表面状態、沈着のモード、初めの酸化物層の厚み、残留応力の大きさと共にゴムの加硫系の反応性等様々な因子によつて決定されるものである。

鋼線は炭素鋼として知られ、普通鋼とか直炭素鋼とか平炭素鋼とか言う名称でも呼ばれるもの、

る。

この発明の実施によりゴムと金属接着力の経時特性が向上し、多くの場合に黄銅被覆鋼とゴムとの加硫複合物の初期すなわち原始接着度が向上する結果がもたらされる事が観測された。

この発明の実施態様についてさらに以下に例を示して詳しく説明するがこの発明の代表例として挙げるものであつて発明の範囲の限定を意図するものではない。特に示す場合を除き部及びパーセンテージは全て重量基準である。

実施例 1

ポリイソブレンと第1表に示される材料から成る種々の配合成分とを混合して配合ゴムを調製しかゝる配合ゴムを対照Xと定めた。

第 1 表

材 料 名	部 (対照X)
シス1, 4-ポリイソブレンゴム	100
ステアリン酸	2
酸化亜鉛	8
劣化防止剤	0.75

例えば米国鉄鋼協会グレード1070の高炭素鋼

(AISI 1070)に一般に関連づけられる。かゝる鋼の特許は他の合金元素量が多くないため主として炭素の存在量により決まる。この点に関しては米国金属協会(金属パーク)の金属ハンドブックを参照のこと。

黄銅は主成分がアルファ黄銅すなわち約62ないし75パーセントの銅と38ないし25パーセントの亜鉛を夫々含有するような組成の物に関連するのが一般的であり好適である。

硼酸塩と架橋性単量体はゴム及び配合剤と慣用の手順で混合され次いでこれを金属線条又は有機或いは無機繊維に施工される。前述したようにめつきした線はベンゾトリアゾール類のような保護物質で被覆してから配合ゴムを施工すると良い。かゝる保護被覆剤は鋼線上の黄銅被膜中の銅と何らかの相互作用をし薬剤と銅及び／又は亜鉛との重合錯体を形成すると考えられるようなものである。この重合錯体は殆んど溶剤に不溶であり黄銅下地の環境による劣化の保護障壁として作用す

カーボンブラック	60
硫 黄	4
促 進 剤	1
有機酸コバルトカルボキシレート (10~11%コバルト)	3
粘着付与樹脂/加工助剤	4
ヘキサメトキシメチルメラミン/レゾルノール	4

対照Xの配合ゴムの処方を第2表に示すように修正し得られた配合ゴムの実験標本につき夫々実験例AないしFと定めて第2表に示した。同様に実験例GとHについて第3表に示した。実験Hは添加剤の混合による相乗効果を示す例である。引き剥し力試験は一般にはTCAT法に依るのだが実験GとHではSBAT法(ASTM法)を採用しており、135℃で最適に加硫した。

第 2 表

対照 X の処方に添加された化合物名	対照 X	実 験 (phr)					
		A	B	C	D	E	F
硼 酸 亜 鉛	-	0.94	-	-	-	-	-
メタ硼酸カルシウム	-	-	0.63	-	-	-	-
無 水 硼 砂	-	-	-	0.47	-	-	-
メタ硼酸カリウム	-	-	-	-	0.63	-	-
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (硼砂)	-	-	-	-	-	0.63	-
メタ硼酸ソーダ 4 水塩	-	-	-	-	-	-	0.63
接着力試験 (TCAT) 引き剥し力 (ニュートン)							
I 原始値	577	594	533	565	592	533	586
II 経時値 (6日間/5%NaCl水/94℃)	399	497	549	531	566	569	507

第 3 表

対照 X の処方に添加された化合物名	対照 X	実 験 (phr)	
		G	H
メタ硼酸ソーダ	-	0.67	0.63
りん酸トリアリル	-	-	0.63
ASTM 試験 (SBAT) 引き剥し力 (Lbs)			
I 原始値	230	225	230
II 経時値 (10日間/98%RH/77℃)	157	198	247

但し、RH とは相対湿度を示す。

この実施例では線条補強されたゴム複合材を 135℃で最適加硫したものに就き 2 方式の引き剥し接着力試験すなわち TCAT 法と SBAT 法の試験を行なった。SBAT 法と称される接着力試験は ASTM 試験第 D2229-73 番に一般的に記述された標準ブロック接着試験である。TCAT 法とはタイヤコード接着試験の事で、これも引き剥し接着力を試験するものであつて米国特許第 4095465 号中に完全な記載があるので便利である。

この発明を詳しく説明するために代表的な具体例及び詳細を示してきたが、この発明の意図及び範囲を逸脱することなく様々な変更と修正が可能であることは当業者にとつて明白なことであろう。

特許出願人

ザ グッドイヤー タイヤ アンド ラバー コンパニー

代 理 人

若 林

忠

